

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-148791

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

C09D179/02

G02B 1/11

G03F 7/11

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-342044

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.2000

(72)Inventor : IGUCHI ETSUKO  
TANAKA TAKESHI  
WAKIYA KAZUMASA**(54) COMPOSITION FOR FORMATION OF ANTIREFLECTION FILM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for the formation of an antireflection film to form an antireflection film between a photoresist layer and a substrate such that even when excimer laser light or the like is used as the light source for superior microfabrication, a photoresist pattern having a square cross-sectional form can be formed on a substrate without causing phenomena of trailing, constriction or the like appearing in the lower part of a pattern.

**SOLUTION:** The composition for the formation of an antireflection film contains an acidic compound and at least one kind of crosslinking agent selected from nitrogen-containing compounds having amino groups at least two hydrogen atoms of which are substituted by a hydroxyalkyl group and/or an alkoxyalkyl group. In the crosslinking agent, the proportion of trimers, dimers and monomers is controlled to  $\leq 15$  wt. %.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

16.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the constituent for antireflection film formation characterized by adjusting the rate that low \*\*\*\* below a trimer occupies said cross linking agent in the cross linking agent which is at least one sort chosen from the nitrogen-containing compounds which have a hydroxyalkyl radical, an alkoxyalkyl group, or at least two amino groups that were permuted by the both, and the constituent for antireflection film formation containing an acid compound to 15 or less % of the weight.

[Claim 2] The constituent for antireflection film formation according to claim 1 whose cross linking agent is at least one sort chosen from a benzoguanamine system compound, a melamine system compound, and a urea system compound.

[Claim 3] The constituent for antireflection film formation according to claim 1 or 2 which is a benzoguanamine system compound with which the cross linking agent adjusted the with a molecular weight of 800 or less low-molecular field to 15 or less % of the weight.

[Claim 4] The constituent for antireflection film formation according to claim 1 or 2 which is a melamine system compound with which the cross linking agent adjusted the with a molecular weight of 500 or less low-molecular field to 15 or less % of the weight.

[Claim 5] The multilayer photoresist ingredient which uses the constituent for antireflection-film formation according to claim 1 to 4, forms the antireflection film on a substrate, and comes to prepare a photoresist layer on this film.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent for forming the antireflection film prepared between a substrate and a photoresist layer in the field of photolithography. A cross-section configuration is related with the constituent for antireflection film formation which can form a rectangular photoresist pattern in more detail, without producing phenomena, such as skirt [ which made the light source the short wavelength of vacuum ultraviolet, such as excimer laser light, - extreme ultraviolet rays ] length generated in the photoresist pattern lower part also overly in formation of a detailed pattern.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of the semiconductor device using a photolithography techniques, since the standing wave which originates in reflection from the substrate of exposure light causes notching (local distortion) etc. on the occasion of a pattern configuration, in order to prevent this, what an antireflection film is generally prepared for between a photoresist layer and a substrate (BARC law) is performed.

[0003] With detailed-izing of a semiconductor integrated circuit in recent years, short wavelength-ization of exposure light progresses and KrF, the excimer laser light of ArF and F2 grade, etc. have come to be used. When using an excimer laser as an exposure light, the constituent of 3 component system which uses the cross linking agent component for carrying out heat bridge formation of the extinction nature component for absorbing the resin for coat formation (base resin) and the reflected light conventionally as antireflection film and them as a principal component has been examined variously. For example, the substrate material for photolithography containing the color of the cross linking agent permuted by the hydroxyalkyl radical or the alkoxyalkyl group, a benzophenone system, a diphenylsulfone system, or a sulfoxide system and acrylic resin is proposed (JP,8-87115,A, JP,9-292715,A, JP,10-228113,A, etc.).

[0004] Moreover, recently, introducing the substituent which has extinction nature in the frame of the resin for coat formation, and giving extinction nature to the resin for coat formation is proposed. The kino RINIRU derivative radical which has the ring substituent which uses a quinolinyl group, N and O, or S as a hetero atom as such a thing, for example, The resin binder containing a phenanthroline radical, an acridinyl radical, or an alkylene anthryl radical, The antireflection coating constituent (JP,10-204328,A) which consists of cross linking agents, such as glycoluril, and the resin which was made to carry out the polymerization of the color which has the substituent which has an anthracene ring, a naphthalene ring, etc. in an epoxy resin, and was obtained, Antireflection coating constituents, such as an antireflection coating constituent (WO 97/No. 07145 official report) which uses cross linking agents, such as melamine system resin, urea system resin, benzoguanamine system resin, and glycoluril system resin, as a principal component, are mentioned.

[0005] However, although the effect of a standing wave is suppressed and the cross-section configuration of a photoresist pattern can be improved, when the conventional pattern dimension is targeted, since improvement in the further precision is required of the pattern formation made detailed more, it is difficult for the substrate material and coating constituent of the above-mentioned former to obtain the result which may fully be satisfied in formation of these detailed-ized pattern. When more detailed pattern formation 0.22 micrometers or less was performed using the substrate material and coating constituent of the above-mentioned former, using a KrF excimer laser (wavelength of 248nm) as an exposure light, phenomena, such as skirt length and vena contracta, were produced in the pattern lower part, and a cross-section configuration was not actually acquired for a rectangular photoresist pattern to the substrate. The defect of a pattern configuration becomes the factor which causes resolution degradation.

[0006] Therefore, even when performing overly detailed pattern formation, using short wave Nagamitsu, such as KrF, ArF, or F2 laser light, as the light source, development of an antireflection film with which a cross-section configuration is acquired for a rectangular pattern to a substrate is hurried.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A cross-section configuration aims at offering a constituent for antireflection film formation with which a rectangular photoresist pattern is obtain to a substrate, without causing phenomena generate in the pattern lower part, such as skirt length and vena contracta, even if this invention was made in view of the above-mentioned situation and it uses excimer laser light etc. as the light source for more detailed processing with a pattern width of face of about 0.20-0.22 micrometers or less.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the cross linking agent which is at least one sort as which this invention is chosen from the nitrogen-containing compounds which have a hydroxyalkyl radical, an alkoxyalkyl group, or at least two amino groups by which it permuted by the both in order to solve the above-mentioned technical problem, and the constituent for antireflection film formation containing an acid compound, said cross linking agent offers the constituent for antireflection film formation characterized by adjust the rate that low \*\*\*\* below a trimer occupies to 15 or less % of the weight.

[0009] Moreover, this invention offers the above-mentioned constituent for antireflection film formation whose cross linking agent is at least one sort chosen from a benzoguanamine system compound, a melamine system compound, and a urea system compound.

[0010] Moreover, this invention offers the above-mentioned constituent for antireflection film formation which is a benzoguanamine system compound with which the cross linking agent adjusted the with a molecular weight of 800 or less low-molecular field to 15 or less % of the weight.

[0011] Moreover, this invention offers the above-mentioned constituent for antireflection film formation which is a melamine system compound with which the cross linking agent adjusted the with a molecular weight of 500 or less low-molecular field to 15 or less % of the weight.

[0012] Moreover, on a substrate, this invention forms the antireflection film in above either using the constituent for antireflection-film formation of a publication, and offers the multilayer photoresist ingredient which comes to prepare a photoresist layer on this film.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail.

[0014] What adjusted the rate that the cross linking agent in this invention consists of at least one sort chosen from the nitrogen-containing compounds which have a hydroxyalkyl radical, an alkoxyalkyl group, or at least two amino groups that were permuted by the both, and low \*\*\*\* below a trimer occupies to 15 or less % of the weight is used.

[0015] As the above-mentioned nitrogen-containing compound, the hydrogen atom of the amino group can mention the melamine system compound permuted by the methylol radical, the ARUKOSHIKIME chill radical, or its both, a urea system compound, a guanamine system compound, an acetoguanamine system compound, a benzoguanamine system compound, a glycoluril system compound, a succinyl amide system compound, an ethylene urea system compound, etc., for example.

[0016] These nitrogen-containing compounds For example, the above-mentioned melamine system compound, a urea system compound, A guanamine system compound, an acetoguanamine system compound, a benzoguanamine system compound, By making a glycoluril system compound, a succinyl amide system compound, an ethylene urea system compound, etc. react with formalin in ebullition underwater, and methylol-izing them Or it can obtain further to this lower alcohol and by making it specifically react with a methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, etc., and alkoxy-izing.

[0017] Also in these nitrogen-containing compounds, the benzoguanamine system compound with which at least two of the hydrogen atom of the amino group were permuted by the methylol radical, the methyl group, or its both, a guanamine system compound, a melamine system compound, and a urea system compound are desirable. Especially, triazine compound, such as a benzoguanamine system compound, a guanamine system compound, and a melamine system compound, is desirable. And as for these, what \*\*\*\*\* per triazine ring, a methylol radical, or (low-grade alkoxy) six an average of three or more piece methyl groups is more desirable.

[0018] As such a nitrogen-containing compound, specifically The methoxymethyl-ized benzoguanamine system compound with which it is marketed as MX-750 and an average of 3.7 methoxymethyl radicals are permuted per triazine ring, The benzoguanamine system compound marketed as SB-203, the iso butoxy

methylation benzoguanamine system compound marketed as BX-55H (above) Benzoguanamine system compounds, such as a methoxymethyl-ized ethoxy methylation benzoguanamine system compound (the Mitsui Cyanamid make) with which all are marketed made in Sanwa Chemical and as Cymel 1125, Melamine system compounds, such as a methoxymethyl-ized melamine system compound (made in Sanwa Chemical) marketed as MX-788 and a methoxymethyl-ized iso butoxy methylation melamine system compound (the Mitsui Cyanamid make) marketed as Cymel 1141, etc. are mentioned. Moreover, as an example of a glycoluril system compound, the methylol-ized glycoluril system compound (the Mitsui Cyanamid make) marketed as Cymel 1172 is mentioned.

[0019] In the cross linking agent used for this invention, what adjusted more preferably the rate that the low-molecular-weight object below a trimer occupies among the above-mentioned nitrogen-containing compounds to 10 or less % of the weight 15 or less % of the weight is used. Thus, the configuration of the photoresist pattern lower part can be improved by cutting the thing of the low-molecular-weight object below a trimer (low-molecular field). the thing of the above-mentioned low-molecular-weight object -- the inside of a cross linking agent -- 15-% of the weight super-**\*\* rare \*\*\*\*\*** -- pattern configuration degradation is caused in an overly detailed photoresist pattern.

[0020] When a benzoguanamine system compound is used as a nitrogen-containing compound, specifically, it is mentioned as a mode with desirable removing the thing of a low-molecular field so that the thing of the low-molecular-weight field of 800 or less molecular weight extent may become 15 or less % of the weight into a cross linking agent.

[0021] Moreover, when a melamine system compound is used as a nitrogen-containing compound, it is mentioned as a mode with desirable removing the thing of a low-molecular field so that the thing of the low-molecular-weight field of 500 or less molecular weight extent may become 15 or less % of the weight into a cross linking agent.

[0022] Especially the approach of removing such a low-molecular field is not limited, and a well-known means can perform it, for example, it can be preferably performed by the judgment processing by the solvent etc. Especially in this invention, the judgment processing by the methanol was adopted, the methanol dissolution section was removed, and it carried out by extracting the non-dissolved section.

[0023] The loadings of a cross linking agent have 0.5 - 30 desirable % of the weight to the presentation whole quantity for antireflection film formation, and its 1 - 15 % of the weight is especially desirable.

[0024] The inorganic acid which has sulfur content acid residue as an acid compound used for this invention, organic acids or those ester, the compound (acid generator) that generates an acid with an activity beam of light are mentioned. These acidity compound does so the effectiveness of **\*\*** which can simplify a process by making temperature of BEKU low further of improving the cross-section configuration of the pattern lower part of promoting bridge formation of cross linking agents.

[0025] As an inorganic acid with sulfur content acid residue, although a sulfuric acid, a sulfurous acid, a thiosulfuric acid, etc. are mentioned, especially a sulfuric acid is desirable. An organic sulfonic acid is mentioned as an organic acid with sulfur content acid residue. Moreover, an organic sulfate, an organic sulfite, etc. are mentioned as those ester. Also in these, it is an organic sulfonic acid (I), for example, the following general formula, especially.

[0026]

[Formula 1] R1-X (I)

The compound expressed with (the hydrocarbon group which does not need to be even if R1 has the substituent is shown among a formula, and X shows a sulfonic group) is desirable.

[0027] In the above-mentioned general formula (I), as R1, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 may be desirable, and this hydrocarbon group may be saturation, it may be unsaturated, and you may be the shape of a straight chain, branched-chain, and annular any. Moreover, as a substituent, halogen atoms, such as a fluorine atom, a sulfonic group, a carboxyl group, a hydroxyl group, the amino group, a cyano group, etc. are mentioned, for example, and these one substituent may be introduced and may be introduced. [ two or more ]

[0028] As R1, although an aromatic hydrocarbon radical, for example, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, etc. are illustrated, specifically, a phenyl group is desirable especially. Moreover, 1- plurality association of the alkyl group of carbon numbers 1-20 may be carried out at the ring of these aromatic hydrocarbon radicals. in addition, one or more substituents, such as halogen atoms, such as a fluorine atom, a sulfonic group, a carboxyl group, a hydroxyl group, an amino group, and a cyano group, come out, and this ring may be permuted.

[0029] Especially as such an organic sulfonic acid, a NONARU fluoro butane sulfonic acid, methansulfonic

acid, trifluoro methansulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, or such mixture are suitable from the point of the configuration improvement effect of the lower part of a photoresist pattern.

[0030] As an acid generator, the following compounds are mentioned, for example.

[0031] (a) Screw (p-tosyl) diazomethane, methyl sulfonyl-p-tosyl diazomethane, 1-cyclohexyl sulfonyl-1-(1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane, Screw (1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane, screw (1-methylethyl sulfonyl) diazomethane, Screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, screw (2, 4-dimethylphenyl sulfonyl) diazomethane, Screw (4-ethyl phenyl sulfonyl) diazomethane, screw (3-methylphenyl sulfonyl) diazomethane, Screw (4-methoxyphenyl sulfonyl) diazomethane, screw (4-fluoro phenyl sulfonyl) diazomethane, Bis-sulfonyl diazomethanes, such as screw (4-chlorophenyl sulfonyl) diazomethane and screw (4-tert-buthylphenyl sulfonyl) diazomethane;

[0032] (b) Nitrobenzyl derivatives, such as p-toluenesulfonic-acid-2-nitrobenzyl, p-toluenesulfonic acid -2, 6-dinitro benzyl, p-trifluoromethyl benzenesulfonic acid -2, and 4-dinitro benzyl;

[0033] (c) The methansulfonic acid ester of pyrogallol (pyrogalloltrimesylate), The benzenesulfonic acid ester of pyrogallol, the p-toluenesulfonic-acid ester of pyrogallol, p-methoxybenzene sulfonate of pyrogallol, the mesitylene sulfonate of pyrogallol, The benzyl sulfonate of pyrogallol, the methansulfonic acid ester of gallic-acid alkyl, The benzenesulfonic acid ester of gallic-acid alkyl, the p-toluenesulfonic-acid ester of gallic-acid alkyl, A polyhydroxy compound, aliphatic series, or aromatic series sulfonates, such as p-methoxybenzene sulfonate of gallic-acid alkyl, a mesitylene sulfonate of gallic-acid alkyl, and a benzyl sulfonate of gallic-acid alkyl;

[0034] (d) Diphenyliodonium tetrafluoroborate, diphenyliodonium hexafluorophosphate, Diphenyliodonium hexafluoroantimonate, diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, Phenyliodonium hexafluoroantimonate, (4-methoxyphenyl) Phenyliodonium trifluoromethane sulfonate, (4-methoxyphenyl) Screw (p-tert-buthylphenyl) iodonium tetrafluoroborate, Screw (p-tert-buthylphenyl) iodonium hexafluorophosphate, Screw (p-tert-buthylphenyl) iodonium hexafluoroantimonate, Screw (p-tert-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Onium salts, such as triphenylsulfonium hexafluorophosphate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, and triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate;

[0035] (e) Sulfonyl carbonyl alkanes, such as 2-methyl-2-(p-tosyl) propione phenon, 2-(cyclohexyl carbonyl)-2-(p-tosyl) propane, 2-methane sulfonyl-2-methyl-(4-methylthio) propiophenone, 2, and 4-dimethyl-2-(p-tosyl) pentane-3-ON;

[0036] (f) 1-p-tosyl-1-cyclohexyl carbonyl diazomethane, 1 - Diazo-1-methyl sulfonyl-4-phenyl-2-butanone, 1-cyclohexyl sulfonyl-1-cyclohexyl carbonyl diazomethane, The 1-diazo-1-cyclohexyl sulfonyl -3, 3-dimethyl-2-butanone, 1-diazo-1-(1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl)-3 and 3-dimethyl-2-butanone, 1-acetyl-1-(1-methylethyl sulfonyl) diazomethane, 1-diazo-1-(p-tosyl)-3 and 3-dimethyl-2-butanone, 1-diazo-1-benzenesulphonyl -3, 3-dimethyl-2-butanone, 1-diazo - 1 -(p-tosyl)- 3-methyl-2-butanone, 2-diazo-2-(p-tosyl) cyclohexyl acetate, 2-diazo-2-benzenesulphonyl acetic-acid tert-butyl, 2-diazo-2-methane sulfonyl isopropyl acetate, Sulfonyl carbonyl diazomethanes, such as 2-diazo-2-benzenesulphonyl cyclohexyl acetate and 2-diazo-2-(p-tosyl) acetic-acid tert-butyl;

[0037] (g) Benzoin tosylate, such as benzoin tosylate and alpha-methyl benzoin tosylate;

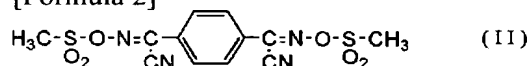
[0038] (h) 2-(4-methoxyphenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy naphthyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(2-furil) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(5-methyl-2-furil) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 5-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 4-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, Halogen content triazine compounds, such as tris (1, 3-dibromopropyl)-1,3,5-triazine, tris (2, 3-dibromopropyl)-1,3,5-triazine, and tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate;

[0039] (i) Alpha-(methylsulfonyloxyimino)-phenylacetonitrile, alpha-(toluenesulfonyloxy imino) phenylacetonitrile, alpha-(p-chlorobenzene sulfonyloxy imino) phenylacetonitrile, alpha-(4-nitrobenzene sulfonyloxy imino) phenylacetonitrile, alpha-(4-nitro-2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy imino) phenylacetonitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-phenylacetonitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-(p-methylphenyl) acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-(p-methoxyphenyl) acetonitrile, An alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-4-chlorophenyl acetonitrile, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2, 4-dichlorophenyl acetonitrile, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2, 6-dichlorophenyl acetonitrile, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2 and 4-

(a dichlorophenyl acetonitrile --) alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(2-chlorobenzene sulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, An alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2-thienyl acetonitrile, alpha-(4-dodecylbenzene sulfonyloxy imino) phenylacetonitrile, alpha-(toluene SUHONIRU oxy-imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(4-dodecylbenzene sulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, An alpha-(tris RUHONIRU oxy-imino)-3-thienyl acetonitrile, alpha-(benzenesulphonyl OKISHIMINO)-4-methoxyphenyl acetonitrile, Alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(propylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-BUROMO phenylacetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo pentenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, To alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo, a PUTENIRU acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo OKUCHI nil acetonitrile, An alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo pentenyl acetonitrile, An alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, alpha-(ethylsulfonyloxyimino) ethyl acetonitrile, alpha-(propylsulfonyloxyimino) propyl acetonitrile, alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino) cyclopentyl acetonitrile, alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino) cyclohexyl acetonitrile, An alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino)-1-cyclo pentenyl acetonitrile, alpha-(1-naphthyl sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, alpha-(2-naphthyl sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, alpha-(1-naphthyl sulfonyloxy imino) benzyl cyanide, alpha-(2-naphthyl sulfonyloxy imino) benzyl cyanide, alpha-(10-camphor sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, alpha-(10-camphor sulfonyloxy imino) benzyl cyanide, alpha-(3-camphor sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, Oxime sulfonate system compounds, such as a compound expressed with alpha-(3-BUROMO-10-camphor sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, following formula (II) - (XIII);

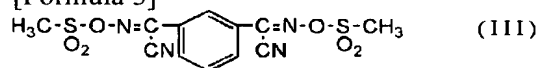
[0040]

[Formula 2]



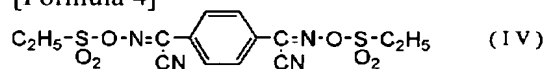
[0041]

[Formula 3]



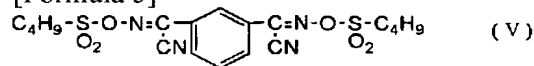
[0042]

[Formula 4]



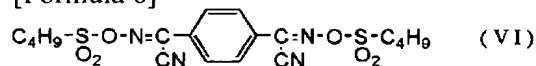
[0043]

[Formula 5]



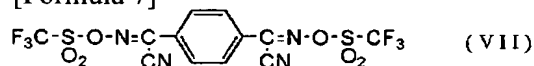
[0044]

[Formula 6]



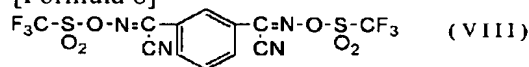
[0045]

[Formula 7]



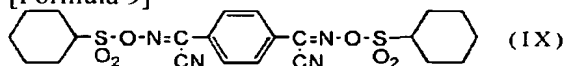
[0046]

[Formula 8]



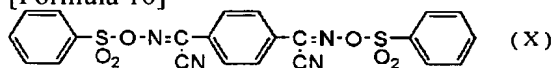
[0047]

[Formula 9]



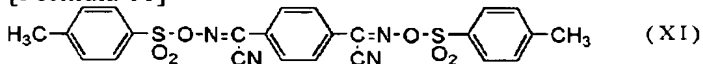
[0048]

[Formula 10]



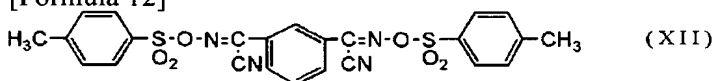
[0049]

[Formula 11]



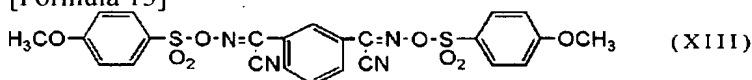
[0050]

[Formula 12]



[0051]

[Formula 13]



[0052] (j) N-methyl sulfonyloxy succinimide, N-isopropyl sulfonyloxy succinimide, N-chloro ethyl sulfonyloxy succinimide, N-(p-methoxyphenyl) sulfonyloxy succinimide, N-(p-vinyl phenyl) sulfonyloxy succinimide, N-naphthyl sulfonyloxy succinimide, N-phenylsulfonyloxy succinimide, N-(2, 3, 6-triphenyl) sulfonyloxy succinimide, N-methyl sulfonyloxy maleimide, N-isopropyl sulfonyloxy maleimide, N-chloro ethyl sulfonyloxy maleimide, N-(p-methoxyphenyl) sulfonyloxy maleimide, N-(p-vinyl phenyl) sulfonyloxy maleimide, N-naphthyl sulfonyloxy maleimide, N-phenylsulfonyloxy maleimide, N-(2, 3, 6-triphenyl) sulfonyloxy maleimide, N-methyl sulfonyloxy phthalimide, N-isopropyl sulfonyloxy phthalimide, N-chloro ethyl sulfonyloxy phthalimide, N-(p-methoxyphenyl) sulfonyloxy phthalimide, N-(p-vinyl phenyl) sulfonyloxy phthalimide, N-naphthyl sulfonyloxy phthalimide, Imide system compound [, such as N-phenylsulfonyloxy phthalimide and N-(2, 3, 6-triphenyl) sulfonyloxy phthalimide, ]; etc. can be mentioned.

[0053] The thing of the acid generator fundamentally used for the photoresist layer formed as the upper layer of the antireflection film and a same system is used preferably.

[0054] It is desirable to consider as 0.5 - 15 % of the weight especially 0.1 to 20% of the weight to a cross linking agent component, if it is an acid, and if the loadings of these acidity compound are an acid generator, it is desirable to consider as 0.5 - 20 % of the weight especially 0.1 to 30% of the weight to a cross linking agent component.

[0055] Furthermore, in addition to the indispensable component of the above-mentioned cross linking agent and an acid compound, a high extinction nature component and binder resin may be further blended as an arbitration addition component by request by this invention.

[0056] It has high absorbing power to the light in the sensitization property wavelength region of the photosensitive component in the photoresist layer prepared as a high extinction nature component on the antireflection film obtained by this invention, and there is especially no limit that what is necessary is just what can prevent the scattered reflection by the level difference on the standing wave produced by reflection from a substrate, or the front face of a substrate. As such a thing, a SARISHI rate system compound, a benzophenone system compound, a benzotriazol system compound, a cyanoacrylate system compound, an azo system compound, a polyene system compound, an anthraquinone system compound, a bis-phenyl sulfone system compound, a bis-phenyl sulfoxide system compound, an anthracene system compound, etc. can use all, for example.

[0057] As this component, a benzophenone system compound, a bis-phenyl sulfone system compound, a



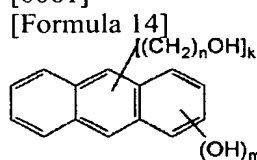
bis-phenyl sulfoxide system compound, an anthracene system compound, etc. are preferably used from points, such as reaction promotion nature at the time of control of INTAMIKISHINGU generating between the solubility and substrates to a cross linking agent or a solvent, and heat bridge formation of a cross linking agent. At least one sort of hydroxy compounds chosen from the anthracene which has the benzophenones, i.e., polyhydroxy benzophenones, which have at least two hydroxyl groups, the bis-phenyl sulfones which have at least two hydroxyl groups, the bis-phenyl sulfoxides which have at least two hydroxyl groups, at least one hydroxyl group, or a hydroxyalkyl radical especially are desirable. In these, especially a desirable thing is an anthracene system compound or a bis-phenyl sulfone system compound, when for example, a KrF excimer laser is used. These may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0058] As the benzophenones, i.e., polyhydroxy benzophenones, which have at least two above-mentioned hydroxyl groups For example, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2 and 3, 4-trihydroxy benzophenone, A - tetra-hydroxy benzophenone, 2, 2', and 2, 2', 4, and 4' 5, 6'-tetra-hydroxy benzophenone, 2 and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 6-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2 and 2'-dihydroxy - 4 and 4 -- '-dimethoxy benzophenone, 4-dimethylamino -2', a 4 '- dihydroxy benzophenone and 4-dimethylamino-3', 4'-dihydroxy benzophenone, etc. are mentioned.

[0059] moreover, as the bis-phenyl sulfonic acid and bis-phenyl sulfoxides which have at least two hydroxyl groups Screw (hydroxyphenyl) sulfones and screw (hydroxyphenyl) sulfoxides Screw (polyhydroxy phenyl) sulfones and screw (polyhydroxy phenyl) sulfoxides are desirable. As such a thing For example, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, a screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) sulfone, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfoxide, a screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) sulfoxide, A screw (2, 3-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (5-chloro -2, 3-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (2, 4-dihydroxy-6-methylphenyl) sulfone, A screw (5-chloro -2, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (2, 5-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfone, a screw (2, 3, 4-trihydroxy-6-methylphenyl) sulfone, A screw (5-chloro - 2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfone, a screw (5-chloro - 2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfone, A screw (2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (5-chloro -2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 4-dihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro -2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 3, 4-trihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro - 2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (5-chloro - 2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide, etc. are mentioned.

[0060] Furthermore, as anthracene which has at least one hydroxyl group or a hydroxyalkyl radical, it has an anthracene ring and what has the substituent which can carry out heat bridge formation with a cross linking agent is used. As such a thing, it is the following general formula (XIV), for example.

[0061]



(XIV)

[0062] The compound expressed with (the integer of 0-8 and k of the integer of 1-10 and m is [ n ] the integers of 0-6, however k and n are not set to 0 among a formula at coincidence) can be mentioned.

[0063] As a compound expressed with the above-mentioned general formula (XIV) Specifically A 1-hydroxy anthracene, a 9-hydroxy anthracene, 1, 2-dihydroxy anthracene, 1, 5-dihydroxy anthracene, 9, 10-dihydroxy anthracene, 1 and 2, 3-trihydroxy anthracene, 1, 2, 3, a 4-tetra-hydroxy anthracene, 1, 2, 3, 4 and 5, 6-hexa hydroxy anthracene, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-OKUTA hydroxy anthracene, 1-hydroxymethyl anthracene, 9-hydroxymethyl anthracene, 9-hydroxyethyl anthracene, a 9-hydroxy hexyl anthracene, A 9-hydroxy octyl anthracene, 9, 10-dihydroxy methyl anthracene, 9-anthracene carboxylic acid, a glycidyl-ized anthracene carboxylic acid, Glycidyl-ized anthracenyl methyl alcohol, anthracenyl methyl alcohol, and a multiple-valued carboxylic acid (For example, a condensation product with oxalic acid, malonic-acid, methylmalonic acid, ethyl malonic-acid, dimethyl malonic-acid, succinic-acid, methyl succinic-acid, 2, and 2-dimethyl succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, etc.) etc. can be mentioned.

[0064] Also in these, heat cross-linking is high, and the conditions of being hard to generate

INTAMIKISHINGU are fulfilled, and the point that in addition extinction nature is high to anthracene, especially 9-anthracene carboxylic acid are desirable.

[0065] To the cross linking agent 100 weight section, although it is the 80 - 200 weight section preferably, the loadings are suitably adjusted for the loadings of these extinction nature compound by the 50 - 200 weight section, the cross linking agent to be used, exposure wavelength, etc.

[0066] As binder resin, although a polyamide acid, polysulfone, a halogenation polymer, polyacetal, an acetal copolymer, alpha-permutation vinyl polymerization object, a polyamine acid, a polybutene sulfonic acid, acrylic resin, etc. are mentioned, for example, the acrylic resin which has at least one acrylate unit especially is desirable.

[0067] The polymer obtained as such acrylic resin by carrying out the polymerization of alkyl acrylate, such as glycidyl acrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, and propylacrylate, 4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl acrylate, the corresponding methacrylate, etc., for example is desirable. As such a polymer, a copolymer and a corresponding methacrylate polymer, or a copolymer of poly glycidyl acrylate, polymethyl acrylate, polyethylacrylate, Pori [4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl] acrylate, glycidyl acrylate, and methyl acrylate etc. can be mentioned, for example. In addition, it is advantageous at the point that the weight ratio of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate cannot generate easily an INTAMIKISHINGU layer with the 2:8-8:2, and photoresist layer which the copolymer and Pori [4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl] methacrylate of 7:3-3:7 form on an acid-resisting layer especially in these.

[0068] When blending binder resin, the 3 - 200 weight section and that it is the 5 - 100 weight section preferably have a desirable cross linking agent to this binder resin 100 weight section.

[0069] Each above-mentioned component is dissolved and used for an organic solvent. As an organic solvent, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, Ketones, such as a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone; Ethylene glycol, Ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the cyclic ether like derivative; dioxane of those; Ethyl lactate, Ester, such as methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, and 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may use one sort, and may mix and use two or more sorts.

[0070] To the sum total weight of a formed element, one to 15% of the weight, as for the above-mentioned organic solvent, solution concentration is blended so that it may become 3 - 10 % of the weight preferably.

[0071] Furthermore, improvement in spreading nature and the surfactant for striae SHON prevention can be added. as such a surfactant -- Sir -- chlorofluorocarbon SC-103, SR-100 (Asahi Glass Co., Ltd. make), EF-351 (northeast fertilizer company make), and Fluorad Fc- fluorochemical surfactants, such as 431, Fluorad Fc-135, Fluorad Fc-98, Fluorad Fc-430, and Fluorad Fc-176 (Sumitomo 3 M company make), are mentioned, and, as for the addition, it is desirable to choose in less than 2000 ppm to the solid content of this invention constituent.

[0072] Although used for the antireflection film as a substrate layer of a photoresist layer, as a photoresist used for the upper layer, the constituent for antireflection-film formation of this invention does not ask a negative mold and a positive type, but if negatives can be developed using an alkali water solution, any photoresists can use it. The positive type photoresist which contains the (i) naphthoquinonediazide compound and novolak resin as an example of such a photoresist, (ii) The positive type photoresist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, The compound which generates an acid by exposure, the positive type photoresist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which an acid decomposes into and the solubility over an alkali water solution increases, (iii) (iv) Although there is a negative-mold photoresist containing the compound which generates an acid by exposure, a cross linking agent, and alkali fusibility resin etc., it is not necessarily limited to these. In this invention, the chemistry magnification mold photoresist of above-mentioned (ii) - (iv) is used preferably.

[0073] First, if an example of the suitable operation of the constituent for antireflection film formation of this invention is explained, after carrying out rotation spreading of the solution which dissolved in the organic solvent which described the constituent of this invention above, and was prepared with a spinner etc., it will heat-treat at the temperature of 100-300 degrees C, and the substrate layer of 0.03-0.5-micrometer thickness will be formed for example, on a substrate. The substrate material of this invention causes crosslinking reaction at this temperature, and it becomes insoluble to an alkali solution. Thus, after

forming a substrate material layer (antireflection film), on this, rotation spreading of the photoresist layer is carried out with a spinner etc., it dries and a photoresist layer is prepared. Subsequently, this is irradiated for example, with a contraction projection aligner etc. through the mask pattern of a request of radiations, such as KrF or ArF excimer laser light. Next, if it heat-treats and the development of this is carried out using a developer, for example, an alkaline water solution like a 1 - 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution, it is a positive type and an exposure part is a negative mold, dissolution removal of the unexposed part will be carried out alternatively, and a photoresist pattern faithful to a mask pattern will be formed.

[0074]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0075] [example 1 : cross linking agent (low-molecular field cut) + acid + organic solvent] 10g of methanol judgment articles of BX-55H (made in Sanwa Chemical) and 0.5g of p-toluenesulfonic acid which is a benzoguanamine system compound were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 252g, and the constituent for antireflection film formation was prepared.

[0076] As a result of the methanol judgment article of above-mentioned BX-55H carrying out GPC measurement with "GPC SYSTEM-21" (product made from shodex) equipment, the rate that 800 or less low-molecular field, i.e., molecular weight, low \*\*\*\* occupies was 0.11 % of the weight.

[0077] In addition, GPC measurement measured and drew the elution time amount of the sample which passes 20microl of 0.1% of the weight of a THF solution for 20 minutes by flow rate 0.6 ml/min to the above-mentioned equipment, and is detected near UV wavelength of  $\lambda = 280\text{nm}$ . moreover -- a column -- the product made from TOSOH -- "TSK-GEL Super HM-N" 6.0mmx150mm -- moreover -- a guard column -- the product made from TOSOH -- "TSK-GUARDCOLUMN Super H-H" 4.6mmx35mm was used and separation temperature was set as 40 degrees C.

[0078] Subsequently, spinner spreading of the above-mentioned constituent for antireflection film formation was carried out on the silicon wafer, it heated for 1 minute at 180 degrees C, and the antireflection film layer of 0.1 micrometers of thickness was formed.

[0079] Next, the film which consists of TDUR-DP604 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is a chemistry magnification mold positive type photoresist was formed on the above-mentioned acid-resisting membrane layer.

[0080] After exposing using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) through a mask pattern to the wafer, the photoresist pattern (pattern width of face of 0.15 micrometers) was formed by performing BEKU processing during 130-degree-C 90 seconds on a hot plate, carrying out a development in a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight subsequently, and washing with pure water.

[0081] When the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the photoresist pattern lower part was perpendicular.

[0082] [example 2 : cross linking agent (low-molecular field cut) + acid generator + quantity extinction nature component + organic solvent] TPS-105(tree planting study company make) 1g which is 10g of methanol judgment articles of MX-788 (made in Sanwa Chemical) which is a melamine system compound, 2g of anthracene carboxylic acids, and an onium salt system acid generator was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 312g, and the constituent for antireflection film formation was prepared.

[0083] The low-molecular field of this melamine system compound, i.e., the rate that with a molecular weight of 500 or less low \*\*\*\* occupies, was 8.12 % of the weight.

[0084] After that, the photoresist pattern was formed by the same actuation as an example 1.

[0085] When the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the photoresist pattern lower part was perpendicular.

[0086] [example 3 : cross linking agent (low-molecular field cut) + acid + acid generator + organic solvent] TPS-105 (tree planting study company make) 0.5g which is 10g of methanol judgment articles of BX-55H (made in Sanwa Chemical) which are a benzoguanamine system compound, 0.5g of p-toluenesulfonic acid, and an acid generator was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 264g, and the constituent for antireflection film formation was prepared.

[0087] The low-molecular field of this BENNZO guanamine system compound, i.e., the rate that with a molecular weight of 800 or less low \*\*\*\* occupies, was 0.11 % of the weight.

[0088] After that, the photoresist pattern was formed by the same actuation as an example 1.

[0089] When the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope),

the cross section of the photoresist pattern lower part was perpendicular.

[0090] [example 4 : cross linking agent (low-molecular field cut) + acid generator + binder resin + organic solvent] PAC-101(Daito Chemix make) 8g which is 2g of methanol judgment articles of BX-55H (made in Sanwa Chemical) and the acrylic resin which are a benzoguanamine system compound, and 1g of TPS-105 (tree planting study company make) which is an onium salt system acid generator were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 264g, and the constituent for antireflection film formation was prepared.

[0091] The low-molecular field of this benzoguanamine system compound, i.e., the rate that with a molecular weight of 800 or less low \*\*\*\* occupies, was 0.11 % of the weight.

[0092] After that, the photoresist pattern was formed by the same actuation as an example 1.

[0093] When the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the photoresist pattern lower part was perpendicular.

[0094] Example 1 of [comparison : cross linking agent + acid + organic solvent] The photoresist pattern was formed by the same actuation as an example 1 except having used BX-55H (made in Sanwa Chemical)10g which is a benzoguanamine system compound as a cross linking agent, and contains a low-molecular field (with a molecular weight of 800 or less field) 23% of the weight.

[0095] As for the cross section of the photoresist pattern lower part, skirt length was seen when the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope).

[0096] Example 2 of [comparison : cross linking agent + acid generator + quantity extinction nature component + organic solvent] The photoresist pattern was formed by the same actuation as an example 2 except having used MX-788 (made in Sanwa Chemical) 10g which is a melamine system compound as a cross linking agent, and contains a low-molecular field (with a molecular weight of 500 or less field) 46.2% of the weight.

[0097] As for the cross section of the photoresist pattern lower part, skirt length was seen when the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope).

[0098] Example 3 of [comparison : cross linking agent + acid + acid generator + organic solvent] The photoresist pattern was formed by the same actuation as an example 3 except having used BX-55H (made in Sanwa Chemical)10g which is a benzoguanamine system compound as a cross linking agent, and contains a low-molecular field (with a molecular weight of 800 or less field) 23.49% of the weight.

[0099] As for the cross section of the photoresist pattern lower part, skirt length was seen when the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope).

[0100] Example 4 of [comparison : cross linking agent + acid generator + binder resin + organic solvent] The photoresist pattern was formed by the same actuation as an example 4 except having used BX-55H (made in Sanwa Chemical)2g which is a benzoguanamine system compound as a cross linking agent, and contains a low-molecular field (with a molecular weight of 800 or less field) 23.49% of the weight.

[0101] As for the cross section of the photoresist pattern lower part, skirt length was seen when the pattern of the obtained photoresist was observed by SEM (scanning electron microscope).

[0102]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the constituent for antireflection film formation with which a cross-section configuration gives a rectangular photoresist pattern to a substrate is offered, without causing phenomena, such as skirt [ which made the light source the short wavelength of vacuums ultraviolet such as excimer laser light, - extreme ultraviolet rays for more detailed processing ] length generated in the pattern lower part also overly in formation of a detailed pattern, and vena contracta.

---

[Translation done.]

**COMPOSITION FOR FORMATION OF ANTIREFLECTION FILM**

**Patent number:** JP2002148791  
**Publication date:** 2002-05-22  
**Inventor:** IGUCHI ETSUKO; TANAKA TAKESHI; WAKIYA KAZUMASA  
**Applicant:** TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** G03F7/004; C09D179/02; G02B1/11; G03F7/11; H01L21/027  
- **European:** G03F7/09A  
**Application number:** JP20000342044 20001109  
**Priority number(s):** JP20000342044 20001109

**Also published as:**

US6689535 (B2)  
US2002055064 (A1)

**Abstract of JP2002148791**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for the formation of an antireflection film to form an antireflection film between a photoresist layer and a substrate such that even when excimer laser light or the like is used as the light source for superior microfabrication, a photoresist pattern having a square cross-sectional form can be formed on a substrate without causing phenomena of trailing, constriction or the like appearing in the lower part of a pattern. **SOLUTION:** The composition for the formation of an antireflection film contains an acidic compound and at least one kind of crosslinking agent selected from nitrogen-containing compounds having amino groups at least two hydrogen atoms of which are substituted by a hydroxyalkyl group and/or an alkoxyalkyl group. In the crosslinking agent, the proportion of trimers, dimers and monomers is controlled to  $\leq 15$  wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-148791

(P2002-148791A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 6	G 0 3 F 7/004	5 0 6 2 H 0 2 5
C 0 9 D 179/02		C 0 9 D 179/02	2 K 0 0 9
G 0 2 B 1/11		G 0 3 F 7/11	4 J 0 3 8
G 0 3 F 7/11		G 0 2 B 1/10	A 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-342044(P2000-342044)

(22) 出願日 平成12年11月9日 (2000.11.9)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 井口 悦子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 田中 健

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物

(57) 【要約】

【課題】 ホトレジスト層と基板の間に設けられる反射防止膜を形成するための組成物であって、より微細な加工のためにエキシマレーザー光等を光源として用いても、パターン下部に発生する裾引きやくびれ等の現象を起すことなく、基板に対して断面形状が矩形のホトレジストパターンを与える反射防止膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 ヒドロキシアルキル基またはアルコキシアルキル基、あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物の中から選ばれる少なくとも1種である架橋剤と、酸性化合物を含む反射防止膜形成用組成物において、前記架橋剤は、3量体以下の低量体が占める割合を15重量%以下に調整したことを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシアルキル基またはアルコキシアルキル基、あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物の中から選ばれる少なくとも1種である架橋剤と、酸性化合物を含む反射防止膜形成用組成物において、前記架橋剤は、3量体以下の低量体が占める割合を15重量%以下に調整したことを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

【請求項2】 架橋剤がベンゾグアナミン系化合物、メラミン系化合物、および尿素系化合物の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項3】 架橋剤が分子量800以下の低分子領域を15重量%以下に調整したベンゾグアナミン系化合物である、請求項1または2記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項4】 架橋剤が分子量500以下の低分子領域を15重量%以下に調整したメラミン系化合物である、請求項1または2記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項5】 基板上に請求項1～4のいずれかに記載の反射防止膜形成用組成物を用いて反射防止膜を形成し、該膜上にホトレジスト層を設けてなる、多層ホトレジスト材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はホトリソグラフィの分野において、基板とホトレジスト層との間に設けられる反射防止膜を形成するための組成物に関する。さらに詳しくは、エキシマレーザー光等の真空紫外～極紫外線の短波長を光源とした超微細パターンの形成においても、ホトレジストパターン下部に発生する裾引き等の現象を生じることなく、断面形状が矩形のホトレジストパターンを形成することができる反射防止膜形成用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ホトリソグラフィ技術を利用した半導体素子の製造において、照射光の基板からの反射に起因する定在波がパターン形状に際してノッチング（局所的なやがみ）等を引き起こすことから、これを防止するために一般にホトレジスト層と基板との間に反射防止膜を設ける（BARC法）ことが行われている。

【0003】近年の半導体集積回路の微細化に伴い、照射光の短波長化が進み、KrFやArF、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー光等が用いられるようになってきた。エキシマレーザーを露光光として用いる場合、反射防止膜としては従来、被膜形成用樹脂（ベース樹脂）、反射光を吸収するための吸光性成分およびそれらを架橋するための架橋剤成分を主成分とする3成分系の組成物が種々検討されてきた。例えば、ヒドロキシアルキル基やアルコキシアルキル基で置換された架橋剤、ベンゾフェノ

ン系、ジフェニルスルホン系あるいはスルホキシド系の染料、およびアクリル系樹脂を含有するホトリソグラフィ用下地材が提案されている（特開平8-87115号公報、特開平9-292715号公報、特開平10-228113号公報、等）。

【0004】また最近では、被膜形成用樹脂の骨格に吸光性をもつ置換基を導入して、被膜形成用樹脂に吸光性をもたせることが提案されている。このようなものとしては、例えば、キノリニル基、N、O若しくはSをヘテロ原子とする環置換基をもつキノリニル誘導体基、フェナントレニル基、アクリジニル基またはアルキレンアントリル基を含有する樹脂バインダーと、グリコールウリル等の架橋剤からなる反射防止コーティング組成物（特開平10-204328号公報）や、エポキシ樹脂にアントラセン環やナフタレン環等をもつ置換基を有する染料を重合させて得られた樹脂と、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、グリコールウリル系樹脂等の架橋剤を主成分とする反射防止コーティング組成物（WO97/07145号公報）等の反射防止コーティング組成物が挙げられる。

【0005】しかしながら、上記従来の下地材やコーティング組成物は、従来のパターン寸法をターゲットにした場合、定在波の影響を抑えてホトレジストパターンの断面形状を改善し得るものの、より微細化したパターン形成にはさらなる精度の向上が要求されるため、これら微細化パターンの形成において十分に満足し得る結果を得ることが難しい。実際、上記従来の下地材やコーティング組成物を用いて露光光としてKrFエキシマレーザー（波長248nm）を用いて0.22μm以下のより微細なパターン形成を行ったところ、パターン下部に裾引きやくびれ等の現象を生じ、基板に対して断面形状が矩形のホトレジストパターンが得られなかった。パターン形状の不良は解像度劣化を引き起こす要因となる。

【0006】そのためKrF、ArF、あるいはF<sub>2</sub>レーザー光等の短波長光を光源として用いて超微細なパターン形成を行う場合でも、基板に対して断面形状が矩形のパターンが得られるような、反射防止膜の開発が急がれている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、パターン幅0.20～0.22μm程度以下のより微細な加工のためにエキシマレーザー光等を光源として用いても、パターン下部に発生する裾引きやくびれ等の現象を起すことなく、基板に対して断面形状が矩形のホトレジストパターンが得られるような反射防止膜形成用組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、ヒドロキシアルキル基またはアルコキシアルキル基、あるいはその両方で置換されたアミノ基を少

なくとも2個有する含窒素化合物の中から選ばれる少なくとも1種である架橋剤と、酸性化合物を含む反射防止膜形成用組成物において、前記架橋剤は、3量体以下の低分子量が占める割合を15重量%以下に調整したことを特徴とする反射防止膜形成用組成物を提供する。

【0009】また本発明は、架橋剤がベンゾグアナミン系化合物、メラミン系化合物、および尿素系化合物の中から選ばれる少なくとも1種である、上記の反射防止膜形成用組成物を提供する。

【0010】また本発明は、架橋剤が分子量800以下の低分子領域を15重量%以下に調整したベンゾグアナミン系化合物である、上記の反射防止膜形成用組成物を提供する。

【0011】また本発明は、架橋剤が分子量500以下の低分子領域を15重量%以下に調整したメラミン系化合物である、上記の反射防止膜形成用組成物を提供する。

【0012】また本発明は、基板上に上記のいずれかに記載の反射防止膜形成用組成物を用いて反射防止膜を形成し、該膜上にホトレジスト層を設けてなる、多層ホトレジスト材料を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0014】本発明における架橋剤は、ヒドロキシアルキル基またはアルコキシアルキル基、あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物の中から選ばれる少なくとも1種からなり、かつ、3量体以下の低分子量が占める割合を15重量%以下に調整したものが用いられる。

【0015】上記含窒素化合物としては、例えばアミノ基の水素原子がメチロール基またはアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等を挙げることができる。

【0016】これらの含窒素化合物は、例えば、上記メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等を、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等と反応させてアルコキシ化することにより、得ることができる。

【0017】これら含窒素化合物の中でも、アミノ基の水素原子の少なくとも2個がメチロール基、または(低級アルコキシ)メチル基、あるいはその両方で置換されたベンゾグアナミン系化合物、グアナミン系化合物、メ

ラミン系化合物、および尿素系化合物が好ましい。特に、ベンゾグアナミン系化合物、グアナミン系化合物、メラミン系化合物等のトリアジン系化合物が好ましい。そして、これらはトリアジン環1個あたり、メチロール基または(低級アルコキシ)メチル基を平均3個以上6個未満有するものがより好ましい。

【0018】このような含窒素化合物としては、具体的には、MX-750として市販されトリアジン環1個あたりメトキシメチル基が平均3.7個置換されているメトキシメチル化ベンゾグアナミン系化合物、SB-203として市販されているベンゾグアナミン系化合物、BX-55Hとして市販されているイソブトキシメチル化ベンゾグアナミン系化合物(以上、いずれも三和ケミカル社製)、サイメル1125として市販されているメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン系化合物(三井サイアナミッド社製)等のベンゾグアナミン系化合物や、MX-788として市販されているメトキシメチル化メラミン系化合物(三和ケミカル社製)、サイメル1141として市販されているメトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン系化合物(三井サイアナミッド社製)等のメラミン系化合物などが挙げられる。また、グリコールウリル系化合物の例としては、サイメル1172として市販されているメチロール化グリコールウリル系化合物(三井サイアナミッド社製)などが挙げられる。

【0019】本発明に用いられる架橋剤では、上記含窒素化合物のうち、3量体以下の低分子量体が占める割合を15重量%以下、より好ましくは10重量%以下に調整したものが用いられる。このように3量体以下の低分子量体(低分子領域)のものをカットすることにより、ホトレジストパターン下部の形状を改善し得る。上記低分子量体のものが架橋剤中に15重量%超含まれている超微細なホトレジストパターンにおいてはパターン形状劣化を引き起こす。

【0020】具体的には、含窒素化合物としてベンゾグアナミン系化合物を用いた場合、分子量800以下程度の低分子量領域のものが架橋剤中に15重量%以下となるよう低分子領域のものを取り除くのが好ましい態様として挙げられる。

【0021】また、含窒素化合物としてメラミン系化合物を用いた場合、分子量500以下程度の低分子量領域のものが架橋剤中に15重量%以下となるよう低分子領域のものを取り除くのが好ましい態様として挙げられる。

【0022】このような低分子領域を取り除く方法は特に限定されるものでなく、公知の手段で行うことができる。例えば溶剤による分別処理等で好ましく行うことができる。本発明では特にメタノールによる分別処理を採用し、メタノール溶解部を除去し、未溶解部を採取することにより行った。



【0023】架橋剤の配合量は、反射防止膜形成用組成全量に対し0.5～30重量%が好ましく、特に1～15重量%が好ましい。

【0024】本発明に用いられる酸性化合物としては硫黄含有酸残基をもつ無機酸、有機酸またはそれらのエステル等や、活性光線により酸を発生する化合物(酸発生剤)等が挙げられる。これら酸性化合物は、架橋剤どうしの架橋を促進させる、パターン下部の断面形状を改善する、さらにはベークの温度を低くすることによりプロセスを簡易化できる、等の効果を奏する。

【0025】硫黄含有酸残基をもつ無機酸としては、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸等が挙げられるが、特に硫酸が好ましい。硫黄含有酸残基をもつ有機酸としては、有機スルホン酸が挙げられる。また、それらのエステルとしては、有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、特に有機スルホン酸、例えば、下記一般式(I)

【0026】

【化1】 $R^1-X$  (I)

(式中、 $R^1$ は、置換基を有していてもいなくてもよい炭化水素基を示し、Xはスルホン酸基を示す)で表される化合物が好ましい。

【0027】上記一般式(I)において、 $R^1$ としては、炭素数1～20の炭化水素基が好ましく、この炭化水素基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。また、置換基としては、例えばフッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基等が挙げられ、これらの置換基は1個導入されていてもよいし、複数個導入されていてもよい。

【0028】 $R^1$ としては、具体的には、芳香族炭化水素基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が例示されるが、中でもフェニル基が好ましい。また、これらの芳香族炭化水素基の芳香環には、炭素数1～20のアルキル基を1～複数個結合していてもよい。そのほか、この芳香環は、フッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基等の置換基の1個または複数個で置換されていてもよい。

【0029】このような有機スルホン酸としては、ホトレジストパターンの下部の形状改善効果の点から、特にノナルフルオロブタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、またはこれらの混合物が好適である。

【0030】酸発生剤としては、例えば以下の化合物が挙げられる。

【0031】(a) ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-

(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-エチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン類；

【0032】(b) p-トルエンスルホン酸-2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸-2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジル誘導体；

【0033】(c) ピロガロールのメタンスルホン酸エステル(ピロガロールトリメシレート)、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-トルエンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのメシチレンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンジルスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメタンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-トルエンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメシチレンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンジルスルホン酸エステル等のポリヒドロキシ化合物と脂肪族または芳香族スルホン酸エステル類；

【0034】(d) ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩；

【0035】(e) 2-メチル-2-(p-トルエンシルボニル)プロピオンフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンシルボニル)プロパン、2-メタンスルボニル-2-メチル-(4-メチルチオ)プロピオンフェノン、2, 4-ジメチル-2-(p-トルエンシルボニル)ペンタン-3-オン等のシルボニルカルボニルアルカン類；

【0036】(f) 1-p-トルエンシルボニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-メチルスルボニル-4-フェニル-2-ブタノン、1-シクロヘキシルシルボニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルシルボニル-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(1, 1-ジメチルエチルスルボニル)-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルボニル)ジアゾメタン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンシルボニル)-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルボニル-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンシルボニル)-3-メチル-2-ブタノン、2-ジアゾ-2-(p-トルエンシルボニル)酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルボニル酢酸tert-ブチル、2-ジアゾ-2-メタンスルボニル酢酸イソプロピル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルボニル酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-(p-トルエンシルボニル)酢酸tert-ブチル等のシルボニルカルボニルジアゾメタン類；

【0037】(g) ベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチルベンゾイントシレート等のベンゾイントシレート類；

【0038】(h) 2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(1, 3-ジプロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート等のハロゲン含有トリアジン化合物類；

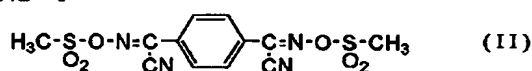
【0039】(i)  $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トルエンシルボニル

ルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(p-クロロベンゼンスルボニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロベンゼンスルボニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルボニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-1-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-1-(p-メチルフェニル)アセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-1-(p-メトキシフェニル)アセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルボニルオキシイミノ)-4-クロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルボニルオキシイミノ)-2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルボニルオキシイミノ)-2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルボニルオキシイミノ)-2, 4-(ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(2-クロロベンゼンスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルボニルオキシイミノ)-2-チエニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ドデシルベンゼンスルボニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トルエンシルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ドデシルベンゼンスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリスルボニルオキシイミノ)-3-チエニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(プロピルスルボニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-4-プロモフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルボニルオキシイミノ)-1-シクロオクチニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルボニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルボニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルボニルオキシイミノ)エチルアセトニトリル、 $\alpha$ -(プロピルスルボニルオキシイミノ)プロピルアセトニトリル、 $\alpha$ -(シクロヘキシルシルボニルオキシイミノ)シクロペンチルアセトニトリル、 $\alpha$ -(シクロヘキシルス

ルホニルオキシイミノ) シクロヘキシルアセトニトリル、 $\alpha$ -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(1-ナフチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -(2-ナフチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -(1-ナフチルスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、 $\alpha$ -(2-ナフチルスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、 $\alpha$ -(10-カンファスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -(10-カンファスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、 $\alpha$ -(3-カンファスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 $\alpha$ -(3-プロモ-10-カンファスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、次の式 (II) ~ (XIII) で表される化合物等のオキシムスルホネート系化合物類;

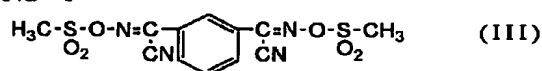
【0040】

【化2】



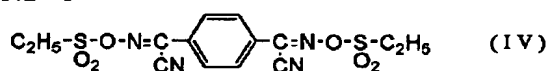
【0041】

【化3】

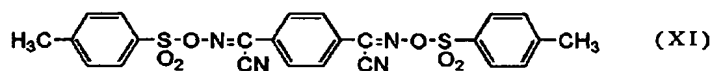


【0042】

【化4】

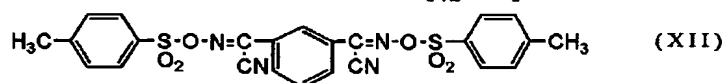


【0043】



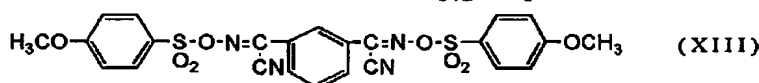
【0050】

【化12】



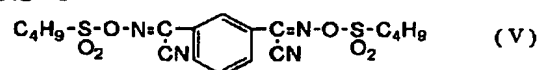
【0051】

【化13】



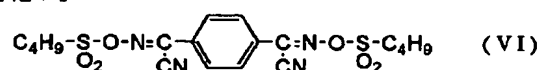
【0052】(j) N-メチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシスクシンイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-ナフチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-フェニルスルホニルオキシスク

【化5】



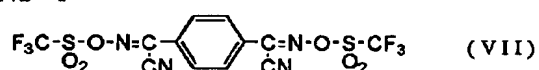
【0044】

【化6】



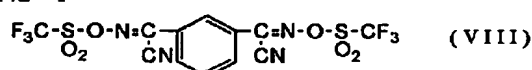
【0045】

【化7】



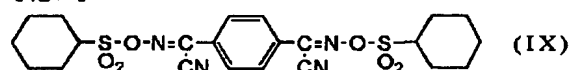
【0046】

【化8】



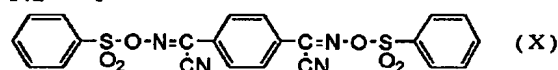
【0047】

【化9】



【0048】

【化10】



【0049】

【化11】

シンイミド、N-(2,3,6-トリフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-メチルスルホニルオキシマレイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシマレイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシマレイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-ナフチルスルホニルオキシマレイミ

ド、N-フェニルスルホニルオキシマレイミド、N-(2, 3, 6-トリフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-メチルスルホニルオキシフタルイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシフタルイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシフタルイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシフタルイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシフタルイミド、N-ナフチルスルホニルオキシフタルイミド、N-フェニルスルホニルオキシフタルイミド、N-(2, 3, 6-トリフェニル)スルホニルオキシフタルイミド等のイミド系化合物類；等を挙げることができる。

【0053】基本的には、反射防止膜の上層として形成されるホトレジスト層に用いられる酸発生剤と同系統のものが好ましく用いられる。

【0054】これら酸性化合物の配合量は、架橋剤成分に対して、酸であれば0.1~20重量%、特に0.5~15重量%とするのが好ましく、酸発生剤であれば架橋剤成分に対して0.1~30重量%、特に0.5~20重量%とするのが好ましい。

【0055】さらに本発明では、上記架橋剤、酸性化合物の必須成分に加えて、さらに所望により、高吸光性成分、バインダー樹脂を任意添加成分として配合してもよい。

【0056】高吸光性成分としては、本発明で得られる反射防止膜の上に設けられるホトレジスト層中の感光性成分の感光特性波長域における光に対して高い吸収能を有し、基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防ぐことができるものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、例えばサリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、アゾ系化合物、ポリエン系化合物、アントラキノン系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、ビスフェニルスルホキシド系化合物、アントラセン系化合物等、いずれも使用することができる。

【0057】かかる成分としては、架橋剤や溶剤に対する溶解性、基板との間のインターミキシング発生の抑制、架橋剤の熱架橋時の反応促進性等の点から、ベンゾフェノン系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、ビスフェニルスルホキシド系化合物、アントラセン系化合物等が好ましく用いられる。中でも、少なくとも2個の水酸基を有するベンゾフェノン類すなわちポリヒドロキシベンゾフェノン類、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホン類、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホキシド類、少なくとも1個の水酸基またはヒドロキシアシル基を有するアントラセン類の中から選ばれる少なくとも1種のヒドロキシ化合物が好ましい。これらの中で特に好ましいのは、例えばKrFエキシマレーザーを用いた場合、アントラセン系化合物またはビスフェニルスルホン系化合物である。これ

らは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0058】上記の少なくとも2個の水酸基を有するベンゾフェノン類すなわちポリヒドロキシベンゾフェノン類としては、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

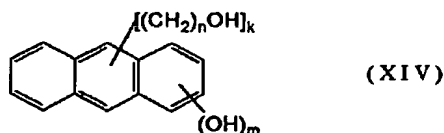
【0059】また、少なくとも2個の水酸基を有するビスフェニルスルホン酸およびビスフェニルスルホキシド類としては、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン類、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド類、ビス(ポリヒドロキシフェニル)スルホン類、ビス(ポリヒドロキシフェニル)スルホキシド類が好ましく、このようなものとしては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 3, 4-トリヒド

ロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられる。

【0060】さらに、少なくとも1個の水酸基またはヒドロキシアルキル基を有するアントラセン類としては、アントラセン環をもち、架橋剤と熱架橋し得る置換基を有するものが用いられる。このようなものとしては、例えば下記一般式(XIV)

【0061】

【化14】



【0062】(式中、nは1~10の整数、mは0~8の整数、kは0~6の整数であり、ただし、kとnが同時に0となることはない)で表される化合物を挙げることができる。

【0063】上記一般式(XIV)で表される化合物としては、具体的には、1-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン、1, 2-ジヒドロキシアントラセン、1, 5-ジヒドロキシアントラセン、9, 10-ジヒドロキシアントラセン、1, 2, 3-トリヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシエチルアントラセン、9-ヒドロキシヘキシルアントラセン、9-ヒドロキシオクチルアントラセン、9, 10-ジヒドロキシメチルアントラセン、9-アントラセンカルボン酸、グリシジル化アントラセンカルボン酸、グリシジル化アントラセニルメチルアルコール、アントラセニルメチルアルコールと多価カルボン酸(例えば、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、等)との縮合生成物などを挙げることができる。

【0064】これらの中でも、熱架橋性が高く、かつインターミキシングが発生しにくい等の条件を満たし、加えて吸光性が高いという点から、アントラセン類、特に9-アントラセンカルボン酸が好ましい。

【0065】これら吸光性化合物の配合量は架橋剤100重量部に対して50~200重量部、好ましくは80~200重量部であるが、用いる架橋剤および露光波長などにより、その配合量は適宜調整される。

【0066】バインダー樹脂としては、例えばポリアミド酸、ポリスルホン、ハロゲン化重合体、ポリアセタール、アセタール共重合体、 $\alpha$ -置換ビニル重合体、ポリアミン酸、ポリブテンスルホン酸、アクリル系樹脂等が挙げられるが、特にアクリレート単位を少なくとも1個有するアクリル系樹脂が好ましい。

【0067】このようなアクリル系樹脂としては、例えばグリシジルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート等のアルキルアクリレート、4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホンフェニルアクリレートおよび対応するメタクリレート等を重合して得られる重合体が好ましい。このような重合体としては、例えばポリグリシジルアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリ[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホンフェニル]アクリレート、グリシジルアクリレートとメチルアクリレートとの共重合体および対応するメタクリレート重合体または共重合体等を挙げることができる。なお、これらの中で、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの重量比が2:8~8:2、特に7:3~3:7の共重合体や、ポリ[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホンフェニル]メタクリレートが反射防止層上に形成するホトレジスト層とのインタミキシング層を発生しにくいという点で有利である。

【0068】バインダー樹脂を配合する場合は、該バインダー樹脂100重量部に対して架橋剤が3~200重量部、好ましくは5~100重量部であることが好ましい。

【0069】上記各成分は、有機溶媒に溶解して用いられる。有機溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1, 1, 1-トリメチルアセトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールまたはジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環状エーテル類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類等を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0070】上記有機溶媒は、固形成分の合計重量に対して、溶液濃度が1~15重量%、好ましくは3~10重量%となるように配合される。

【0071】さらに、塗布性の向上やストリーション防止のための界面活性剤を添加することができる。この

ような界面活性剤としては、サーフロンSC-103、SR-100（旭硝子社製）、EF-351（東北肥料社製）、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176（住友3M社製）等のフッ素系界面活性剤が挙げられ、その添加量は本発明組成物の固形分に対して2000ppm未満の範囲で選ぶのが好ましい。

【0072】本発明の反射防止膜形成用組成物は、ホトレジスト層の下地層としての反射防止膜に用いられるが、上層に用いられるホトレジストとしては、ネガ型、ポジ型を問わず、アルカリ水溶液を用いて現像できるものであればどのようなホトレジストでも利用することができる。このようなホトレジストの例としては、(i) ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(ii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iv) 露光により酸を発生する化合物、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト、等があるが、必ずしもこれらに限定されるものでない。本発明では上記(ii)～(iv)の化学増幅型ホトレジストが好ましく用いられる。

【0073】本発明の反射防止膜形成用組成物の好適な使用方法の一例について説明すると、まず、例えば基板上に、本発明の組成物を上記した有機溶媒に溶解して調製した溶液をスピナー等により回転塗布した後、100～300℃の温度で加熱処理し、0.03～0.5μmの膜厚の下地層を形成する。この温度で本発明の下地材は架橋反応を起し、アルカリ溶液に対して不溶となる。このようにして下地材層（反射防止膜）を形成した後、この上にホトレジスト層をスピナー等により回転塗布し、乾燥してホトレジスト層を設ける。次いでこれに、例えば縮小投影露光装置などにより、KrFまたはArFエキシマレーザー光等の放射線を所望のマスクパターンを介して照射する。次に、加熱処理を行い、これを現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液を用いて現像処理すると、ポジ型であれば露光部分が、ネガ型であれば未露光部分が選択的に溶解除去されて、マスクパターンに忠実なホトレジストパターンが形成される。

【0074】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0075】〔実施例1： 架橋剤（低分子領域カッ

ト）+酸+有機溶媒〕ベンゾグアナミン系化合物であるBX-55H（三和ケミカル社製）のメタノール分別品10g、p-トルエンスルホン酸0.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル252gに溶解させ、反射防止膜形成用組成物を調製した。

【0076】上記BX-55Hのメタノール分別品は、「GPC SYSTEM-21」（shodex社製）装置によりGPC測定した結果、低分子領域すなわち分子量800以下の低量体が占める割合は、0.11重量%であった。

【0077】なお、GPC測定は0.1重量%のTHF溶液の20μlを上記装置に流量0.6ml/minで20分間流して、UV波長λ=280nm付近で検出される試料の溶出時間を測定し導いた。また、カラムにはTOSOH社製「TSK-GEL Super HM-N」6.0mm×150mmを、またガードカラムには、TOSOH社製「TSK-GUARD COLUMN Super H-H」4.6mm×35mmを使用し、分離温度は40℃に設定した。

【0078】次いで、シリコンウェーハ上に上記反射防止膜形成用組成物をスピナー塗布し、180℃で1分間加熱し、膜厚0.1μmの反射防止膜層を形成した。

【0079】次に上記反射防止膜層上に化学増幅型ポジ型ホトレジストであるTDUR-DP604（東京応化工業社製）からなる膜を形成した。

【0080】そのウェーハに対しマスクパターンを介して縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A（ニコン社製）を用いて露光した後、ホットプレート上で130℃90秒間ベーク処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像処理し、純水にて洗浄することで、ホトレジストパターン（パターン幅0.15μm）を形成した。

【0081】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジストパターン下部の断面は垂直であった。

【0082】〔実施例2： 架橋剤（低分子領域カッ）+酸発生剤+高吸光性成分+有機溶媒〕メラミン系化合物であるMX-788（三和ケミカル社製）のメタノール分別品10g、アントラセンカルボン酸2g、およびオニウム塩系酸発生剤であるTPS-105（緑化学社製）1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル312gに溶解させ、反射防止膜形成用組成物を調製した。

【0083】このメラミン系化合物の低分子領域、すなわち分子量500以下の低量体が占める割合は8.12重量%であった。

【0084】その後は、実施例1と同様の操作によりホトレジストパターンを形成した。

【0085】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジ

ストパターン下部の断面は垂直であった。

【0086】[実施例3： 架橋剤（低分子領域カット）+酸+酸発生剤+有機溶媒] ベンゾグアナミン系化合物であるBX-55H（三和ケミカル社製）のメタノール分別品10g、p-トルエンスルホン酸0.5g、および酸発生剤であるTPS-105（緑化学社製）0.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル264gに溶解させ、反射防止膜形成用組成物を調製した。

【0087】このベンゾグアナミン系化合物の低分子領域、すなわち分子量800以下の低量体が占める割合は0.11重量%であった。

【0088】その後は、実施例1と同様の操作によりホトレジストパターンを形成した。

【0089】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジストパターン下部の断面は垂直であった。

【0090】[実施例4： 架橋剤（低分子領域カット）+酸発生剤+バインダー樹脂+有機溶媒] ベンゾグアナミン系化合物であるBX-55H（三和ケミカル社製）のメタノール分別品2g、アクリル系樹脂であるPAC-101（ダイトーケミックス社製）8g、オニウム塩系酸発生剤であるTPS-105（緑化学社製）の1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル264gに溶解させ、反射防止膜形成用組成物を調製した。

【0091】このベンゾグアナミン系化合物の低分子領域、すなわち分子量800以下の低量体が占める割合は0.11重量%であった。

【0092】その後は、実施例1と同様の操作によりホトレジストパターンを形成した。

【0093】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジストパターン下部の断面は垂直であった。

【0094】[比較例1： 架橋剤+酸+有機溶媒] 架橋剤としてベンゾグアナミン系化合物であって低分子領域（分子量800以下の領域）を23重量%含有するBX-55H（三和ケミカル社製）10gを用いた以外は、実施例1と同様の操作により、ホトレジストパターンを形成した。

【0095】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジストパターン下部の断面は裾引きがみられた。

【0096】[比較例2： 架橋剤+酸発生剤+高吸光性成分+有機溶媒] 架橋剤としてメラミン系化合物であって低分子領域（分子量500以下の領域）を46.2重量%含有するMX-788（三和ケミカル社製）10gを用いた以外は、実施例2と同様の操作により、ホトレジストパターンを形成した。

【0097】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジストパターン下部の断面は裾引きがみられた。

【0098】[比較例3： 架橋剤+酸+酸発生剤+有機溶媒] 架橋剤としてベンゾグアナミン系化合物であって低分子領域（分子量800以下の領域）を23.49重量%含有するBX-55H（三和ケミカル社製）10gを用いた以外は、実施例3と同様の操作により、ホトレジストパターンを形成した。

【0099】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジストパターン下部の断面は裾引きがみられた。

【0100】[比較例4： 架橋剤+酸発生剤+バインダー樹脂+有機溶媒] 架橋剤としてベンゾグアナミン系化合物であって低分子領域（分子量800以下の領域）を23.49重量%含有するBX-55H（三和ケミカル社製）2gを用いた以外は、実施例4と同様の操作により、ホトレジストパターンを形成した。

【0101】得られたホトレジストのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ホトレジストパターン下部の断面は裾引きがみられた。

【0102】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、より微細な加工のためにエキシマレーザー光等の真空紫外～極紫外線の短波長を光源とした超微細パターンの形成においても、パターン下部に発生する裾引きやくびれ等の現象を起すことなく、基板に対して断面形状が矩形のホトレジストパターンを与える反射防止膜形成用組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 脇屋 和正  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08  
CC17 DA34  
2K009 AA04 BB04 CC21 CC24 DD02  
DD06  
4J038 DA141 DA161 DA171 GA02  
GA03 GA09 HA366 HA376  
JC13 KA03 KA04 MA14 NA19  
PB03 PB08  
5F046 PA07